

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. März 2001 (08.03.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/16209 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 65/10,
65/30, 18/48

123, D-01987 Schwarzheide (DE). OSTROWSKI,
Thomas [DE/DE]; Waldenburgerstrasse 162, D-44581
Castrop-Rauxel (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/08218

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. August 2000 (23.08.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 41 242.1 31. August 1999 (31.08.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HARRE, Kathrin
[DE/DE]; Silberstrasse 4, D-01109 Dresden (DE).
LORENZ, Reinhard [DE/DE]; Freisenbrock 61, D-48366
Laer (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE];
Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE).
ERBES, Jörg [DE/DE]; Jollystrasse 33, D-76137 Karl-
sruhe (DE). JUNGE, Dieter [DE/DE]; Jean-Ganss-Strasse
38, D-67227 Frankenthal (DE). BAUER, Stephan
[DE/DE]; Heinrich-Witte-Strasse 40, D-49179 Oster-
cappeln (DE). BAUM, Eva [DE/DE]; Ruhlander Strasse

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: POLYETHER ALCOHOLS

(54) Bezeichnung: POLYETHERALKOHOLE

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyether alcohols by catalytically attaching ethylene oxide and propylene oxide to H-functional starting substances. Said method is characterized in that at least one multimetal cyanide compound is used as a catalyst, and a block comprised of an alkylene oxide having at least three carbon atoms in the molecule is attached to the chain end.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch katalytische Anlagerung von Ethylenoxid und Propylenoxid an H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysator mindestens eine Multimetallcyanidverbindung eingesetzt und am Kettenende ein Block aus einem Alkylenoxyd mit mindestens drei Kohlenstoffatomen im Molekül angelagert wird.

WO 01/16209 A1

Polyetheralkohole

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft Polyetherole, ihre Herstellung sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Polyurethanen.

Polyetheralkohole werden in großen Mengen zur Herstellung von
10 Polyurethanen eingesetzt. Ihre Herstellung erfolgt zumeist durch katalytische Anlagerung von niederen Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, an H-funktionelle Starter. Als Katalysatoren werden zumeist basische Metallhydroxide oder Salze verwendet, wobei das Kaliumhydroxid die größte praktische
15 Bedeutung hat.

Bei der Synthese von Polyetheralkoholen mit langen Ketten und Hydroxylzahlen von ca. 26 bis ca. 60 mg KOH/g, wie sie besonders zur Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen eingesetzt werden,
20 kommt es bei fortschreitendem Kettenwachstum zu Nebenreaktionen, die zu Störungen im Kettenaufbau führen. Diese Nebenprodukte werden als ungesättigte Bestandteile bezeichnet und führen zu einer Beeinträchtigung der Eigenschaften der resultierenden Polyurethan-Materialien. Insbesondere haben diese ungesättigten
25 Bestandteile, die eine OH-Funktionalität von 1 aufweisen, folgende Konsequenzen:

- Sie sind aufgrund ihres z.T. sehr niedrigen Molekulargewichtes flüchtig und erhöhen so den Gesamtgehalt an
30 flüchtigen Bestandteilen im Polyetherpolyol und in den daraus hergestellten Polyurethanen, insbesondere Polyurethan-Weichschäumen.
- Sie wirken bei der Herstellung des Polyurethans als Kettenabbrecher, weil sie die Vernetzung des Polyurethans bzw. den
35 Aufbau des Molekulargewichtes des Polyurethans verzögern bzw. verringern.

Es ist daher technisch sehr wünschenswert, die ungesättigten
40 Bestandteile soweit als möglich zu vermeiden.

Ein Weg zur Herstellung von Polyetheralkoholen mit einem geringen Gehalt an ungesättigten Bestandteilen ist die Verwendung von Multimetallcyanidkatalysatoren, zumeist Zinkhexacyanometallaten,
45 als Alkoxylierungskatalysatoren. Es gibt eine große Zahl von Dokumenten, in denen die Herstellung von Polyetheralkoholen mittels derartiger Katalysatoren beschrieben wird. So wird in

DD-A-203 735 und DD-A-203 734 die Herstellung von Polyetheralkoholen unter Verwendung von Zinkhexacyanocobaltat beschrieben. Durch Verwendung von Multimetallcyanidkatalysatoren kann der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen im Polyetherpolyol auf
5 ca. 0,003 bis 0,009 meq/g abgesenkt werden - bei konventioneller Katalyse mit Kaliumhydroxid findet man etwa 10-fache Mengen (ca. 0,03 bis 0,08 meq/g).

Auch die Herstellung der Multimetallcyanidkatalysatoren ist
10 bekannt. Üblicherweise erfolgt die Herstellung dieser Katalysatoren, indem Lösungen von Metallsalzen, wie Zinkchlorid, mit Lösungen von Alkali- oder Erdalkalimetallcyanometallaten, wie Kaliumhexacyanocobaltat, umgesetzt werden. Zur entstehenden Fällungssuspension wird in der Regel sofort nach dem Fällungs-
15 vorgang eine wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente zugegeben. Diese Komponente kann auch bereits in einer oder in beiden Eduktlösungen vorhanden sein. Diese wassermischbare, Heteroatome enthaltende Komponente kann beispielsweise ein Ether, Polyether, Alkohol, Keton oder eine Mischung davon
20 sein. Derartige Verfahren sind beispielsweise in US 3,278,457, US 3,278,458, US 3,278,459, US 3,427,256, US 3,427,334 und US 3,404,109 beschrieben.

Ein Problem bei der Verwendung von Polyetheralkoholen, die mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellt wurden, besteht
25 darin, daß sich diese Polyole bei der Herstellung der Polyurethane anders verhalten als Polyetheralkohole, die mit den gleichen Einsatzstoffen, jedoch unter Verwendung von Alkalimetallhydroxiden als Katalysatoren, hergestellt wurden. Diese
30 Effekte zeigen sich insbesondere bei Polyetheralkoholen, deren Ketten aus mehreren Alkylenoxiden aufgebaut sind.

So hat sich gezeigt, daß Polyetheralkohole mit einem statistischen Endblock aus Propylenoxid und Ethylenoxid, die mittels
35 Multimetallcyaniden als Katalysatoren hergestellt wurden, eine deutlich höhere Reaktivität aufweisen als gleich aufgebaute Polyetheralkohole, die mittels Kaliumhydroxid als Katalysator hergestellt wurden. Diese erhöhte Reaktivität, die auf einen höheren Gehalt an primären Hydroxylgruppen zurückzuführen ist, ist für
40 die meisten Anwendungen derartiger Polyetheralkohole sehr störend.

So wird in WO 97/27,236 (EP 876,416) ein Polyetheralkohol für den Einsatz in hochelastischen Weichschäumen beschrieben, der einen
45 Propylenoxid-Innenblock, der höchstens 35 Gew.-% der gesamten Alkylenoxidmenge umfaßt, und einem oder mehreren externen Blöcken aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Gehalt von mindestens

2 Gew.-% Ethylenoxid besteht, wobei der Innenblock zumindest teilweise und die externen Blöcke vollständig mittels Multimetallcyanidkatalysatoren katalysiert werden. Derartige Polyetheralkohole sind jedoch, wie ausgeführt, wesentlich reaktiver
5 als handelsübliche, basisch katalysierte Polyetheralkohole und können somit nicht ohne weiteres in Polyurethansysteme eingearbeitet werden.

Die geschilderten Probleme zeigen sich besonders bei Polyurethan-
10 schäumen, insbesondere bei Weichschäumen, und am deutlichsten bei Blockweichschäumen. Insbesondere kommt es zu Rißbildungen im Schaum und zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Schaumstoffe.

15 Eine Möglichkeit, diesen Mangel zu beheben, besteht in einer Veränderung der Anteile der verwendeten Alkylenoxide bei der Herstellung der Polyetheralkohole. Hier sind die Variationsmöglichkeiten jedoch nur gering, da eine solche Veränderung Probleme bei der Einstellung der Schaumeigenschaften bewirken
20 würde, die zumeist unerwünscht sind. Veränderungen in der Rezeptierung der Polyurethane, mit denen die veränderte Reaktivität der Polyetheralkohole ausgeglichen werden kann, sind auch meist mit negativen Auswirkungen auf die Schaumeigenschaften verbunden.

25 Eine weitere Möglichkeit, diesen Mangel zu beheben, wird in EP-A-654 056 vorgeschlagen, indem den mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellten Polyetheralkoholen nach der Entfernung des Katalysators Alkalimetalloxide und -hydroxide
30 und/oder Erdalkalimetalloxide und -hydroxide in einer Menge von 0,5 bis 10 ppm zugesetzt werden.

Es hat sich jedoch gezeigt, daß mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellte Polyetheralkohole, denen die in
35 EP-A-654 056 beschriebenen Verbindungen zugesetzt wurden, zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen nicht einsetzbar sind. Insbesondere zeigten so hergestellte Schaumstoffe ein schlechtes Aushärteverhalten mit einer ausgeprägten Rißbildung. Außerdem weisen derartige Weichschaumstoffe eine ungenügende
40 Offenzelligkeit auf.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Polyetheralkohole, die mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellt wurden, die gleiche Reaktivität aufweisen wie Polyetheralkohole mit
45 gleichen Anteilen von Ethylenoxid und Propylenoxid in der Polyetherkette, die mit Kaliumhydroxid katalysiert wurden, wenn bei den mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellten Poly-

etheralkoholen am Ende der Polyetherkette ein Propylenoxidblock eingebaut wird.

- Gegenstand der Erfindung sind demzufolge Polyetheralkohole,
- 5 herstellbar durch katalytische Anlagerung von Ethylenoxid und Propylenoxid, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator mindestens eine Multimetallcyanidverbindung eingesetzt wird und am Kettenende ein Block aus Propylenoxideinheiten angelagert wird.
- 10 Gegenstand der Erfindung sind weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch katalytische Anlagerung von Ethylenoxid und Propylenoxid, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator mindestens eine Multimetallcyanidverbindung eingesetzt wird und am Kettenende ein Block aus einem Alkylenoxid
- 15 mit mindestens drei Kohlenstoffatomen, insbesondere Propylenoxid, angelagert wird.

- Gegenstand der Erfindung sind weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, vorzugsweise Polyurethan-Weichschaum-
- 20 stoffen, insbesondere Blockweichschaum, durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit den erfindungsgemäßen Polyetheralkoholen, sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Polyurethane.

- In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung
- 25 enthält der Endblock aus einem Alkylenoxid mit mindestens drei Kohlenstoffatomen, insbesondere Propylenoxid, eine Menge von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew-% und besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% Alkylenoxideinheiten, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse des Polyetheralkohols.

- 30 Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole weisen einen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen von vorzugsweise mindestens 80 %, besonders bevorzugt mindestens 90 % und insbesondere mindestens 95 %, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Hydroxylgruppen,
- 35 auf. Der Gehalt an ungesättigten Anteilen liegt vorzugsweise unter 0,015 meq/g. Der Wert wurde tritrimetrisch über die Jodzahl bestimmt nach der Prüfnorm BASF Schwarzheide GmbH PPU 00/03-12.

- Die Anlagerung des Endblocks aus Alkylenoxiden mit mindestens
- 40 drei Kohlenstoffatomen, insbesondere Propylenoxid, kann nach verschiedenen Möglichkeiten erfolgen. So ist es möglich, Polyetheralkohole mit einer reinen blockweisen Anordnung der Alkylenoxide herzustellen. Bei dieser Verfahrensvariante wird jeweils nur ein Alkylenoxid gleichzeitig zudosiert, danach das nächste, und so
- 45 fort. Als letzter Block wird dabei erfindungsgemäß ein reiner Propylenoxidblock angelagert.

In einer weiteren bevorzugten Variante wird an die Startsubstanz zunächst gegebenenfalls ein reiner Alkylenoxidblock, vorzugsweise Propylenoxid, angelagert, anschließend erfolgt die Dosierung eines Gemisches aus Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei das

- 5 Verhältnis von Ethylenoxid und Propylenoxid über die Zeit der Dosierung variabel oder vorzugsweise konstant bleibt, und am Ende der Alkylenoxiddosierung erfolgt erfindungsgemäß die Anlagerung eines reinen Propylenoxidblockes.
- 10 In einer weiteren bevorzugten Variante wird ebenfalls vorzugsweise zunächst gegebenenfalls ein reiner Alkylenoxidblock, vorzugsweise Propylenoxid, und danach ebenfalls ein Gemisch aus Ethylenoxid und Propylenoxid angelagert, wobei der Anteil des Ethylenoxids im Gemisch im Verlaufe der Dosierung vermindert
- 15 wird, bis am Ende der Dosierung nur noch Propylenoxid dosiert wird.

Es ist auch möglich, dem Endblock aus mindestens einem Alkylenoxid mit mindestens drei Kohlenstoffatomen geringe Mengen an

- 20 Ethylenoxid zuzusetzen, wenn dadurch die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole nicht beeinträchtigt werden. Unter geringen Mengen wird hierbei ein Anteil von maximal 5 Gew.-%, vorzugsweise maximal 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Endblocks, verstanden.

25

Als Alkylenoxide mit maximal 3 Kohlenstoffatomen wird insbesondere Propylenoxid eingesetzt. Weitere bevorzugte Verbindungen sind Butylenoxid, Styroloxid oder auch epoxidierte fette Öle, wie epoxidiertes Sojaöl. Die genannten Verbindungen können einzeln

- 30 oder in Form von beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole haben zumeist eine Funktionalität von 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4 und insbesondere

- 35 2 bis 3 und ein Äquivalentgewicht von größer 500 g/mol. Als Startsubstanzen kommen als höherfunktionelle Startsubstanzen insbesondere Zuckeralkohole, beispielsweise Sorbit, Hexit und Sucrose, zumeist jedoch zwei- und/oder dreifunktionelle Alkohole oder Wasser, entweder als Einzelsubstanz oder als Gemisch aus
- 40 mindestens 2 der genannten Startsubstanzen, zum Einsatz. Beispiele für zweifunktionelle Startsubstanzen sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Butandiol-1,4 und Pentantandiol-1,5. Beispiele für dreifunktionelle Startsubstanzen sind Trimethylolpropan, Pentaerythrit und insbesondere
- 45 Glycerin. Die Startsubstanzen können auch in Form von Alkoxy-laten, insbesondere solche mit einem Molekulargewicht M_w im Bereich von 62 bis 15000 g/mol zum Einsatz kommen. Diese Alkoxy-late

können in einem gesonderten Verfahrensschritt hergestellt werden, wobei zu ihrer Herstellung auch andere Katalysatoren als Multi-metallcyanidverbindungen, beispielsweise Alkalihydroxide, zum Einsatz kommen können. Bei der Verwendung von Alkalihydroxiden

5 zur Herstellung der Alkoxyate ist es notwendig, den Katalysator nahezu vollständig zu entfernen, da Alkalihydroxide die Multi-metallcyanidkatalysatoren desaktivieren können. Der Vorteil der Verwendung von Alkoxyaten als Startsubstanzen liegt im schnelleren Anspringen der Reaktion, nachteilig ist die Ein-

10 führung eines zusätzlichen Verfahrensschrittes sowie, wie ausgeführt, gegebenenfalls die aufwendige Reinigung des Alkoxyates.

Zu Beginn der Umsetzung wird die Startsubstanz vorgelegt und, soweit notwendig, Wasser und andere leicht flüchtige Verbindungen

15 entfernt. Dies erfolgt zumeist durch Destillation, vorzugsweise unter Vakuum. Dabei kann der Katalysator bereits in der Startsubstanz vorhanden sein, es ist jedoch auch möglich, den Katalysator erst nach der Behandlung der Startsubstanz zuzusetzen. Bei der letztgenannten Variante wird der Katalysator thermisch weniger

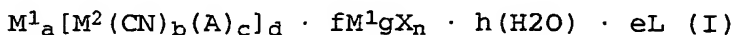
20 belastet. Vor der Dosierung der Alkylenoxide ist es üblich, den Reaktor zu inertisieren, um unerwünschte Reaktionen der Alkylenoxide mit Sauerstoff zu vermeiden. Danach erfolgt die Dosierung der Alkylenoxide, wobei die Anlagerung in der oben beschriebenen Weise durchgeführt wird. Die Anlagerung der Alkylenoxide erfolgt

25 zumeist bei Drücken im Bereich von 0,01 bar und 10 bar und Temperaturen im Bereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise 90 bis 150°C. Es hat sich gezeigt, daß die Geschwindigkeit, mit der die Alkylenoxide dosiert werden, ebenfalls einen Einfluß auf die Reaktivität der entstehenden Polyetheralkohole hat. Je schneller die Alkylen-

30 oxide dosiert werden, desto höher ist die Reaktivität der resultierenden Polyetheralkohole.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Multimetallcyanidkatalysatoren haben zumeist die allgemeine Formel (I)

35



ist, wobei

- 40 M^1 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Zn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} ,
- M^2 ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Fe^{2+} ,
- 45 Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+}

bedeuten und M^1 und M^2 gleich oder verschieden sind,

- A ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,
- 5 X ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Halogenid, Hydroxyd, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat oder Nitrat,
- 10 L ein mit Wasser mischbarer Ligand, ausgewählt aus der Gruppe, enthaltend Alkohole Aldehyde, Ketone, Ether, Polyether, Ester, Harnstoffe, Amide, Nitrile, und Sulfide,
- 15 bedeuten, sowie
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, daß die Elektroneutralität der Verbindung gewährleistet ist, und
- 20 e die Koordinationszahl des Liganden,
- f eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0
- h eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich 0
- 25 bedeuten.

Die Herstellung dieser Verbindungen erfolgt nach allgemein bekannten Verfahren, indem man die wäßrige Lösung eines wasserlöslichen Metallsalzes mit der wäßrigen Lösung einer Hexacyanometallatverbindung, insbesondere eines Salzes oder einer Säure, vereinigt und dazu während oder nach der Vereinigung einen wasserlöslichen Liganden gibt.

30

Der Katalysator wird zumeist in einer Menge von kleiner 1 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von kleiner 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt in einer Menge von kleiner 1000 ppm und insbesondere in einer Menge von kleiner 500 ppm, jeweils bezogen auf das Gewicht des Polyetheralkohols, eingesetzt.

35

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden bevorzugt Multimetallcyanidkatalysatoren eingesetzt, die durch Vereinigung von Metallsalz und Cyanometallat-Wasserstoffsäure gemäß EP-A-862,947 hergestellt werden. Ferner sind Multimetallcyanidkatalysatoren bevorzugt, die Acetat, Formiat oder Propionat enthalten, ein Röntgenbeugungsmuster zeigen, wie es in DE 97,42,978 dargestellt ist, oder in einer monoklinen Struktur kristallisieren.

40

45

Diese Multimetallcyanidkatalysatoren sind kristallin und besitzen, falls sie einphasig hergestellt werden können, eine strenge Stöchiometrie bezüglich der Metallsalz- und der Cyano-metall-Komponente. So besitzt ein gemäß DE 197,42,978 her-
5 gestellter Multimetallcyanidkatalysator, der Acetat enthält und in einer monoklinen Struktur kristallisiert, immer ein Verhältnis von Zink : Cobalt von 2:1.

- Bevorzugt werden von diesen kristallinen Multimetallcyanid-
10 katalysatoren jene, die eine plättchenförmige Morphologie aufweisen. Als plättchenförmig wird ein Teilchen dann verstanden, wenn Breite und Länge des Teilchens mehr als fünfmal größer sind als die Dicke des Teilchens.
- 15 Durch die Verwendung von kristallinen und stöchiometrischen Multimetallcyanidkatalysatoren besteht im Vergleich zur Verwendung von amorphen und nicht-stöchiometrischen Multimetallcyanidkatalysatoren der Vorteil, daß durch Maßschneidung der Festkörper- und Oberflächenstruktur unerwünschte polymerisations-
20 aktive Zentren, die z.B. zur Bildung hochmolekularer Polyole führen können, vermieden werden können.

- Die Reaktion kann kontinuierlich oder batchweise durchgeführt werden. Nach Beendigung der Umsetzung werden die nicht um-
25 gesetzten Monomeren und leichtflüchtige Verbindungen aus der Reaktionsmischung entfernt, üblicherweise mittels Destillation. Der Katalysator kann im Polyetheralkohol verbleiben, üblicherweise wird er jedoch entfernt, beispielsweise mittels Filtration.
- 30 Wie ausgeführt, werden die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole vorzugsweise mit Polyisocyanaten zu Polyurethanen, bevorzugt zu Polyurethan-Schaumstoffen und thermoplastischen Polyurethanen, insbesondere zu Polyurethan-Weichschaumstoffen, umgesetzt. Dabei können die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole einzeln, als
35 Gemisch aus mindestens zwei erfindungsgemäßen Polyetheralkoholen oder im Gemisch mit anderen Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen eingesetzt werden.

- Als Polyisocyanate kommen hierbei alle Isocyanate mit zwei oder
40 mehreren Isocyanatgruppen im Molekül zum Einsatz. Dabei können sowohl aliphatische Isocyanate, wie Hexamethylen-diisocyanat (HDI) oder Isophorondiisocyanat (IPDI), oder vorzugsweise aromatische Isocyanate, wie Toluylen-diisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat (MDI) oder Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und
45 Polymethylenpolyphenylenpolyisocyanaten (Roh-MDI) verwendet werden. Es ist auch möglich, Isocyanate einzusetzen, die durch den Einbau von Urethan-, Uretidion-, Isocyanurat-, Allophanat-,

Uretonimin- und anderen Gruppen modifiziert wurden, sogenannte modifizierte Isocyanate.

Als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen, die im Gemisch mit den erfindungsgemäßen Polyetheralkoholen eingesetzt werden, können Amine, Mercaptane, vorzugsweise jedoch Polyole verwendet werden. Unter den Polyolen haben die Polyetherpolyole und die Polyesterpolyole die größte technische Bedeutung. Die zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzten Polyetherpolyole werden zumeist durch basisch katalysierte Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen hergestellt. Polyesterpolyole werden zumeist durch Veresterung von mehrfunktionellen Carbonsäuren mit mehrfunktionellen Alkoholen hergestellt.

Zu den Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen gehören auch die Kettenverlängerer und/oder Vernetzer, die gegebenenfalls mit eingesetzt werden können. Dabei handelt es sich um mindestens zweifunktionelle Amine und/oder Alkohole mit Molekulargewichten im Bereich von 60 bis 400.

Als Treibmittel werden zumeist Wasser und/oder bei der Reaktions-temperatur der Urethanreaktion gasförmige, gegenüber den Ausgangsstoffen der Polyurethane inerte Verbindungen, sogenannte physikalisch wirkende Treibmittel, sowie Gemische daraus eingesetzt. Als physikalisch wirkende Treibmittel werden Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Ketone, Acetale, Ether, Inertgase wie Kohlendioxid und/oder Edelgase eingesetzt.

Als Katalysatoren werden insbesondere Aminverbindungen und/oder Metallverbindungen, insbesondere Schwermetallsalze und/oder metallorganische Verbindungen, eingesetzt. Insbesondere werden als Katalysatoren bekannte tertiäre Amine und/oder mit organische Metallverbindungen verwendet. Als organische Metallverbindungen kommen z.B. Zinnverbindungen in Frage, wie beispielsweise Zinn-(II)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Zinn-(II)-acetat, Zinn-(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn-(II)-laurat und die Dialkylzinn-(IV)-salze von organischen Carbonsäuren, z.B. Dibutyl-zinn-diacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinn-maleat und Dioctylzinn-diacetat. Als für diesen Zweck übliche organische Amine seien beispielhaft genannt: Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan, Tributylamin, Dimethylbenzylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-butandiamin, N,N,N',N'-Tetramethyl-hexan-1,6-diamin, Dimethylcyclohexylamin, Pentamethyldipropylentriamin, Penta-

methyldiethylentriamin, 3-Methyl-6-dimethylamino-3-azapentol, Dimethylaminopropylamin, 1,3-Bisdimethylaminobutan, Bis-(2-dimethylaminoethyl)-ether, N-Ethylmorpholin, N-Methylmorpholin, N-Cyclohexylmorpholin, 2-Dimethylamino-ethoxy-ethanol, Dimethyl-
5 ethanolamin, Tetramethylhexamethylendiamin, Dimethylamino-N-methyl-ethanolamin, N-Methylimidazol, N-Formyl-N,N'-dimethyl-butylendiamin, N-Dimethylaminoethylmorpholin, 3,3'-Bis-dimethyl-amino-di-n-propylamin und/oder 2,2'-Dipiparazin-diisopropylether, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan Dimethylpiparazin, N,N'-Bis-(3-amino-
10 propyl)ethylendiamin und/oder Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, 4-Chlor-2,5-dimethyl-1-(N-methylaminoethyl)-imidazol, 2-Aminopropyl-4,5-dimethoxy-1-methylimidazol, 1-Amino-propyl-2,4,5-tributylimidazol, 1-Aminoethyl-4-hexylimidazol, 1-Aminobutyl-2,5-dimethylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)-2-ethyl-
15 4-methylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)imidazol und/oder 1-(3-Amino-propyl)-2-methylimidazol, bevorzugt 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan und/oder Imidazole, besonders bevorzugt 1-(3-Amino-propyl)imidazol, 1-(3-Aminopropyl)-2-methylimidazol und/oder 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan. Die beschriebenen Katalysatoren
20 können einzeln oder in Form von Mischungen eingesetzt werden.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe werden beispielsweise Trennmittel, Flammenschutzmittel, Farbstoffe, Füllstoffe und/oder Verstärkungsmittel verwendet.

25

In der Technik ist es üblich, alle Einsatzstoffe mit Ausnahme der Polyisocyanate zu einer sogenannten Polyolkomponente zu vermischen und diese mit den Polyisocyanaten zum Polyurethan umzusetzen.

30

Die Herstellung der Polyurethane kann nach dem sogenannten one-shot-Verfahren oder nach dem Prepolymerverfahren erfolgen. Die Polyurethan-Weichschaumstoffe können sowohl Blockschäume als auch Formschäume sein.

35

Eine Übersicht über die Einsatzstoffe für die Herstellung von Polyurethanen sowie die dazu angewendeten Verfahren findet sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7 "Polyurethane", Carl-Hanser-Verlag München Wien, 1. Auflage 1966, 2. Auflage 1983

40 und 3. Auflage 1993.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Polyetheralkohole sich in den Polyurethansystemen verhalten wie konventionelle, mit Alkalihydroxiden katalysierte Polyether-

45 alkohole.

Die Verarbeitbarkeit von Polyolen, die mittels Multimetallcyanidkatalysatoren hergestellt wurden und die keinen Propylenoxid-Endblock aufweisen, ist, insbesondere bei der Verwendung dieser Polyole zur Herstellung von Polyurethan-Weichschaumstoffen, besonders bei der Herstellung von Blockweichschaumstoffen, sehr eingeschränkt. Die hohe Reaktivität dieser Polyole erlaubt es nicht, rißfreie und 100% offenzellige Schaumstoffe, insbesondere Blockweichschaumstoffe zu erhalten. Die Erhöhung der Katalyse, insbesondere der Zinn-Katalyse, bei der Schaumherstellung, führt zu einer Verminderung der Rißbildung, aber gleichzeitig nimmt die Offenzelligkeit der Schaumstoffe stark ab, die Schaumstoffe schrumpfen. Diese Polyole sind daher nicht für die Herstellung von Blockweichschaumstoffen geeignet. Diese Nachteile wurden bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Polyetheralkohole vollständig überwunden.

Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

20 Beispiel 1 (Vergleich)

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden bei 50°C 211,6 g eines Propoxylates aus Glyzerin und Propylenoxid mit einem Molekulargewicht M_w von 400 g/mol in den Rührautoklaven gegeben und mit 0,8 g eines Multimetallcyanidkatalysators versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1,5 h bei 110°C im Vakuum behandelt. Bei 125°C wurden 3,5 bar Stickstoff zugegeben und anschließend innerhalb von 5 h 15 min ein Gemisch aus 2018,1 g Propylenoxid und 297,4 g Ethylenoxid zudosiert. Es wurde weitere 30 min gerührt und bei 105°C und 9 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Polyetheralkohols erfolgte durch Filtration. Der entstandene Polyetheralkohol wies folgende Kennwerte auf:

Hydroxylzahl: 35,2 mg KOH/g;

35 Viskosität bei 25°C: 934 mPas;

Gehalt an Zn/Co: 3/6 ppm;

Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 10 % (bestimmt nach Prüfnorm BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28)

40 Beispiel 2

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 10-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden bei 50°C 437,9 g propoxylierten Glyzerins mit einem Molekulargewicht M_w von 400 g/mol in den Rührkessel gegeben und mit 1,5 g eines Multimetallcyanidkatalysators versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1,5 h bei 110°C im Vakuum behandelt.

Bei 125°C wurden 3,5 bar Stickstoff zugegeben und anschließend innerhalb von 2 h 44 min ein Gemisch aus 3462,2 g Propylenoxid und 585,4 g Ethylenoxid zudosiert. Nach 10 min Pause wurden 487,8 g Propylenoxid zudosiert. Es wurde weitere 30 min gerührt und bei 105°C und 9 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Polyetheralkohols erfolgte durch Filtration. Der entstandene Polyetheralkohol wies folgende Kennwerte auf:

Hydroxylzahl: 34,2 mg KOH/g;

Viskosität bei 25°C: 880 mPas;

10 Gehalt an Zn/Co: 4/9 ppm;

Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 5 % (bestimmt nach Prüfnorm BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28)

Beispiel 3 (Vergleich)

15

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 20-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 2,0 kg propoxylierten Glyzerins mit einem Molekulargewicht M_w von 400 g/mol (L3300) sowie 0,196 g propoxyliertes Ethylenglykol der Molmasse 250 g/mol

20 in den Rührkessel gegeben und mit 19,2 g Multimetallcyanidkatalysator versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1,5 h bei 110°C im Vakuum behandelt.

Bei 115°C wurden 3,5 bar Stickstoff zugegeben und anschließend innerhalb von 3,5 h erst 3,45 kg Propylenoxid, anschließend

25 12,37 kg eines ein Gemisches aus 10,5 kg Propylenoxid und 1,87 kg Ethylenoxid zudosiert. Es wurde weitere 0,6 h gerührt und bei 115°C und 9 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Polyetheralkohols erfolgte durch Filtration. Der entstandene Polyetheralkohol wies folgende Kennwerte auf:

30 Hydroxylzahl: 47,4 mg KOH/g;

Viskosität bei 25°C: 536 mPas;

Gehalt an Zn/Co: 4/9 ppm;

Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 10 % (bestimmt nach Prüfnorm BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28)

35

Beispiel 4

Die Synthese wurde in einem gereinigten und getrockneten 20-l-Rührautoklaven durchgeführt. Es wurden 2,0 kg eines propoxylierten Glyzerins mit einem Molekulargewicht M_w von 400 sowie 0,196 g propoxyliertes Ethylenglykol der Molmasse 250 g/mol in den Rührkessel gegeben und mit 19 g Multimetallcyanidkatalysator versetzt. Der Kesselinhalt wurde mit Stickstoff inertisiert und insgesamt 1,5 h bei 110°C im Vakuum behandelt. Bei 115°C wurden

45 3,5 bar Stickstoff zugegeben und anschließend innerhalb von 3,5 h erst 3,45 kg Propylenoxid, anschließend 12,1 kg eines ein Gemisches aus 10,2 kg Propylenoxid und 1,9 kg Ethylenoxid

zudosiert. Anschließend wurden 2,0 kg Propylenoxid angelagert. Es wurde weitere 0,6 h gerührt und bei 115°C und 9 mbar entgast. Die Aufarbeitung des Produkts erfolgte durch Filtration. Der entstandene Polyetheralkohol wies folgende Kennwerte auf:

- 5 Hydroxylzahl: 47,4 mg KOH/g;
Viskosität bei 25°C: 578 mPas;
Gehalt an Zn/Co: 22/55 ppm;
Gehalt an primären Hydroxylgruppen: 5 % (bestimmt nach Prüfnorm BASF Schwarzheide PFO/A 00/22-28)
- 10 Zur Bestimmung der primären Hydroxylgruppen werden die Hydroxylgruppen des Polyetheralkohols mit Trichloracetylisocyanat derivatisiert und dieses Umsetzungsprodukt mittels NMR-Spektroskopie vermessen. Die Vermessung erfolgte mit einem NMR-Spektrometer vom Typ Bruhner DPX 250. Dabei zeigen primäre und
- 15 sekundäre Hydroxylgruppen unterschiedliche Peaks.

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1

Beispiel		Vergleichs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
A-Komponente	OHZ [mgKOH/g]	Menge [g]	Menge [g]	Menge [g]	Menge [g]	Menge [g]
Polyol A	48,3	1000	1000			
Polyol B	47,2			1000	1000	1000
Wasser	6233	38	38	38	38	38
BF 2370	0	10	10	10	10	10
N 201:N206 - 3:1	526	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
K 29	0	2,0	2,5	2,0	2,5	3,4
Summe		1053,2	1053,7	1053,2	1053,7	1054,6
B-Komponente	NCO [%]	Menge [g]	Menge [g]	Menge [g]	Menge [g]	Menge [g]
Lupranat® T80 A	48,3	489,1	489,1	487,1	487,1	487,1
Index		110	110	110	110	110
Prüfdaten	Einheit					
Startzeit	[s]	9	9	9	9	9
Abbindezeit	[s]	65	65	65	70	65
Steigzeit	[s]	70	70	70	75	70
Steighöhe	[mm]	275	280	280	280	280
Steighöhe nach 5 min	[mm]	270	275	275	275	275
Rohdichte	[kg/m³]	24,6	24,0	24,7	24,5	24,2
Stauchhärte bei 40 %	[kPa]	X	X	3,8	3,9	4,1
Zugfestigkeit	[kPa]	X	X	67	71	78
Dehnung	[%]	X	X	128	124	120

Beispiel		Vergleichs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9
Druckverformungsrest bei 50 %	[%]	X	X	2,4	2,5	2,7
Rückprall-Elastizität	[N]	X	X	47	49	49
Eindruckhärte	[%]	X	X	200	221	230
Luftdurchlässigkeit	[mmWs]	10	10	10	10	30
Aussehen		Sn-Risse	Sn-Risse	Homogener, feinzelliger Schaumstoff	Homogener, feinzelliger Schaumstoff	Homogener, feinzelliger Schaumstoff

X - Werte konnten nicht bestimmt werden

Beispiele 5 bis 7

Herstellung der Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte

5

Die in der Tabelle 1 aufgeführten Einsatzstoffe wurden, außer dem Isocyanat Lupranat® T80 A (BASF Aktiengesellschaft), intensiv vermischt. Danach wurde das Lupranat® T80 A unter Rühren hinzugegeben und die Reaktionsmischung in eine offene Form (400 x 400 x 10 400 mm) vergossen, worin sie zum Polyurethan-Schaumstoff ausschäumte. Die Werte für die Verschäumung sowie die Eigenschaften der entstandenen Polyurethanschäume sind ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführt.

15 Polyol A: Polyetherol, gemäß Beispiel 3

Polyol B: Polyetherol, gemäß Beispiel 4

20 Lupragen® N201: 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan (33 %) in Dipropylenglykol (67 %), (BASF Aktiengesellschaft)

25 Lupragen® N206: Bis-(2-Dimethylaminoethyl)ether (70 %) in Dipropylenglykol (30 %), (BASF Aktiengesellschaft)

Kosmus® 29: Zinn-II-Salz der Ethylhexansäure, (Goldschmidt AG)

30 Tegostab® BF 2370: Silikonstabilisator (Goldschmidt AG)

Lupranat® T80: 2,4-/2,6-Toluylendiisocyanatgemisch (BASF Aktiengesellschaft)

35

Prüfmethode	Prüfnorm
Rohdichte	DIN 53420
Zugversuch -Zugfestigkeit -Dehnung	DIN 53571
40 Druckverformungsrest	DIN 53572
Rückprall-Elastizität	DIN 53573
Eindruckhärte	DIN 53576
Stauchhärte	DIN 53577

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch
5 katalytische Anlagerung von Ethylenoxid und Propylenoxid an
H-funktionelle Startsubstanzen, dadurch gekennzeichnet, daß
als Katalysator mindestens eine Multimetallcyanidverbindung
eingesetzt und am Kettenende ein Block aus einem Alkylenoxid
mit mindestens drei Kohlenstoffatomen im Molekül angelagert
10 wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
Block aus einem Alkylenoxid mit mindestens drei Kohlenstoff-
atomen im Molekül eine Menge an Alkylenoxid von 2 bis
15 50 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Polyetheralkohols,
enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
Block aus einem Alkylenoxid mit mindestens drei Kohlenstoff-
atomen im Molekül eine Menge an Alkylenoxid von 2 bis
20 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Polyetheralkohols,
enthält.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
25 Block aus einem Alkylenoxid mit mindestens drei Kohlenstoff-
atomen im Molekül eine Menge an Alkylenoxid von 5 bis
15 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des Polyetheralkohols,
enthält.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als
Alkylenoxid mit mindestens drei Kohlenstoffatomen im Molekül
Propylenoxid eingesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
35 Polyetheralkohol einen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen
von mindestens 80 %, bezogen auf die gesamten Hydroxyl-
gruppen, aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
40 Polyetheralkohol einen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen
von mindestens 90 %, bezogen auf die gesamten Hydroxyl-
gruppen, aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyetheralkohol einen Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen von mindestens 95 %, bezogen auf die gesamten Hydroxylgruppen, aufweist.
- 5
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß an die Startsubstanz zunächst ein Block aus Propylenoxideinheiten, danach ein Gemisch aus Ethylenoxid und Propylenoxid und danach am Kettenende ein Block aus Propylenoxideinheiten
- 10
- angelagert wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei dem Gemisch aus Ethylenoxid und Propylenoxid im Verlauf der Dosierung der Anteil an Ethylenoxid vermindert wird, bis am
- 15
- Dosierende reines Propylenoxid dosiert wird.
11. Polyetheralkohole, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 10.
- 20
12. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen mindestens
- 25
- ein Polyetheralkohol nach Anspruch 11 eingesetzt wird.
13. Verwendung von Polyetheralkoholen nach Anspruch 11 zur Herstellung von Polyurethanen.
- 30
14. Polyurethane, insbesondere Polyurethan-Weichschaumstoffe, herstellbar nach Anspruch 12.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PCT/EP 00/08218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G65/10 C08G65/30 C08G18/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DD 203 734 B (ADW DER DDR) 2 November 1983 (1983-11-02) example 4	1-5, 9, 11-14
X	EP 0 692 507 A (BASF CORP) 17 January 1996 (1996-01-17) page 5, line 24 - line 25; claims 1,11,13	11-14
X	GB 1 054 788 A (SHELL) 11 January 1967 (1967-01-11) claims	11-14
X	US 4 487 854 A (R. HARTMAN) 11 December 1984 (1984-12-11) claims	11-14
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 November 2000

Date of mailing of the international search report

06/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat: ' Applic: No
PCT/EP 00/08218

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 144 386 A (S. CONSOLI ET AL.) 13 March 1979 (1979-03-13) claims; examples ---	11-14
X	US 5 763 682 A (T. MOORE) 9 June 1998 (1998-06-09) claims ---	11-14
X,P	US 5 958 994 A (J. LEAR ET AL.) 28 September 1999 (1999-09-28) claims -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ii. Information on patent family members

Internal Application No

PCT/EP 00/08218

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 203734	B	02-11-1983	NONE	
EP 0692507	A	17-01-1996	CA 2170535 A WO 9601867 A US 5607982 A	25-01-1996 25-01-1996 04-03-1997
GB 1054788	A		NONE	
US 4487854	A	11-12-1984	AU 3716184 A CA 1224497 A EP 0149795 A JP 60156725 A	04-07-1985 21-07-1987 31-07-1985 16-08-1985
US 4144386	A	13-03-1979	IT 1058454 B AT 369397 B AT 175177 A BE 852506 A CA 1095648 A DE 2711735 A DK 109577 A ES 456903 A FI 770802 A, B, FR 2357588 A GB 1567398 A HU 175269 B JP 1419951 C JP 52111997 A JP 62021807 B NL 7702732 A, B, NO 770909 A, B, PT 66308 A, B SE 437525 B SE 7702877 A YU 69977 A	10-04-1982 27-12-1982 15-05-1982 16-09-1977 10-02-1981 22-09-1977 18-09-1977 16-01-1978 18-09-1977 03-02-1978 14-05-1980 28-06-1980 14-01-1988 20-09-1977 14-05-1987 20-09-1977 20-09-1977 01-04-1977 04-03-1985 18-09-1977 31-05-1982
US 5763682	A	09-06-1998	AU 1028397 A WO 9723545 A	17-07-1997 03-07-1997
US 5958994	A	28-09-1999	US 6083420 A	04-07-2000

Internat **!es Aktenzeichen**

PCT/EP 00/08218

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G65/10 C08G65/30 C08G18/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DD 203 734 B (ADW DER DDR) 2. November 1983 (1983-11-02) Beispiel 4 ---	1-5,9, 11-14
X	EP 0 692 507 A (BASF CORP) 17. Januar 1996 (1996-01-17) Seite 5, Zeile 24 - Zeile 25; Ansprüche 1,11,13 ---	11-14
X	GB 1 054 788 A (SHELL) 11. Januar 1967 (1967-01-11) Ansprüche ---	11-14
X	US 4 487 854 A (R. HARTMAN) 11. Dezember 1984 (1984-12-11) Ansprüche ---	11-14

	---/---	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

*O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

8 Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 144 386 A (S. CONSOLI ET AL.) 13. März 1979 (1979-03-13) Ansprüche; Beispiele ---	11-14
X	US 5 763 682 A (T. MOORE) 9. Juni 1998 (1998-06-09) Ansprüche ---	11-14
X,P	US 5 958 994 A (J. LEAR ET AL.) 28. September 1999 (1999-09-28) Ansprüche -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. Aktenzeichen

PCT/EP 00/08218

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DD 203734 B	02-11-1983	KEINE	
EP 0692507 A	17-01-1996	CA 2170535 A	25-01-1996
		WO 9601867 A	25-01-1996
		US 5607982 A	04-03-1997
GB 1054788 A		KEINE	
US 4487854 A	11-12-1984	AU 3716184 A	04-07-1985
		CA 1224497 A	21-07-1987
		EP 0149795 A	31-07-1985
		JP 60156725 A	16-08-1985
US 4144386 A	13-03-1979	IT 1058454 B	10-04-1982
		AT 369397 B	27-12-1982
		AT 175177 A	15-05-1982
		BE 852506 A	16-09-1977
		CA 1095648 A	10-02-1981
		DE 2711735 A	22-09-1977
		DK 109577 A	18-09-1977
		ES 456903 A	16-01-1978
		FI 770802 A,B,	18-09-1977
		FR 2357588 A	03-02-1978
		GB 1567398 A	14-05-1980
		HU 175269 B	28-06-1980
		JP 1419951 C	14-01-1988
		JP 52111997 A	20-09-1977
		JP 62021807 B	14-05-1987
		NL 7702732 A,B,	20-09-1977
		NO 770909 A,B,	20-09-1977
		PT 66308 A,B	01-04-1977
		SE 437525 B	04-03-1985
		SE 7702877 A	18-09-1977
		YU 69977 A	31-05-1982
US 5763682 A	09-06-1998	AU 1028397 A	17-07-1997
		WO 9723545 A	03-07-1997
US 5958994 A	28-09-1999	US 6083420 A	04-07-2000

PCT/EP 00/08218



.

.

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	✓ US 4 144 386 A (S. CONSOLI ET AL.) 13. März 1979 (1979-03-13) Ansprüche; Beispiele ---	11-14
X	✓ US 5 763 682 A (T. MOORE) 9. Juni 1998 (1998-06-09) Ansprüche ---	11-14
X,P	✓ US 5 958 994 A (J. LEAR ET AL.) 28. September 1999 (1999-09-28) Ansprüche -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/08218

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 203734	B	02-11-1983	NONE	
EP 0692507	A	17-01-1996	CA 2170535 A WO 9601867 A US 5607982 A	25-01-1996 25-01-1996 04-03-1997
GB 1054788	A		NONE	
US 4487854	A	11-12-1984	AU 3716184 A CA 1224497 A EP 0149795 A JP 60156725 A	04-07-1985 21-07-1987 31-07-1985 16-08-1985
US 4144386	A	13-03-1979	IT 1058454 B AT 369397 B AT 175177 A BE 852506 A CA 1095648 A DE 2711735 A DK 109577 A ES 456903 A FI 770802 A,B, FR 2357588 A GB 1567398 A HU 175269 B JP 1419951 C JP 52111997 A JP 62021807 B NL 7702732 A,B, NO 770909 A,B, PT 66308 A,B SE 437525 B SE 7702877 A YU 69977 A	10-04-1982 27-12-1982 15-05-1982 16-09-1977 10-02-1981 22-09-1977 18-09-1977 16-01-1978 18-09-1977 03-02-1978 14-05-1980 28-06-1980 14-01-1988 20-09-1977 14-05-1987 20-09-1977 20-09-1977 01-04-1977 04-03-1985 18-09-1977 31-05-1982
US 5763682	A	09-06-1998	AU 1028397 A WO 9723545 A	17-07-1997 03-07-1997
US 5958994	A	28-09-1999	US 6083420 A	04-07-2000

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

10/049335

Applicant's or agent's file reference 0050/050643	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08218	International filing date (day/month/year) 23 August 2000 (23.08.00)	Priority date (day/month/year) 31 August 1999 (31.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 65/10		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>6</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 24 January 2001 (24.01.01)	Date of completion of this report 10 December 2001 (10.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08218

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-16 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____ 1-14 _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08218

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No. Patent No.	Publication date (day/month/year)	Filing date (day/month/year)	Priority date (valid claim) (day/month/year)
US-A-5958994	28 September 1999 (28.09.1999)	25 February 1997 (25.02.1997)	

See annexe

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

Kind of non-written disclosure	Date of non-written disclosure (day/month/year)	Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/08218

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	9, 10	YES
	Claims	1-8, 11-14	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	9, 10	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. This report makes reference to the following documents:

D1: DD-A-203 734

D2: EP-A-0 692 507.

- 2.1 D1 discloses (Example 4) a method for producing polyether alcohols by reacting 730 g ethylene oxide and 570 g propylene oxide in the presence of zinc hexacyanocobaltate-III-diethylene glycol dimethyl ether as catalyst and ethylene glycol as starter. After 4 hours, 300 g propylene oxide are added again, so that a propylene oxide block is attached to the chain end. Example 1 of D1 describes the production of polypropylene glycol using zinc hexacyanoferrate-III-diethylene glycol dimethyl ether as catalyst and dipropylene glycol as starter.
- 2.2 It is pointed out that Claims 1-11 lay claim to methods for producing polyether alcohols in general and to the polyether alcohols themselves, and for this reason the subject matter of Claims 1-5 and 11 is deprived of novelty by the disclosure of D1.

2.3 Since the polyether alcohols in D1 are produced with the same catalyst and by the same method as defined in Claim 1, it is assumed that the secondary hydroxyl group content also corresponds to that defined in Claims 6-8.

For this reason, the subject matter of Claims 6-8 is not considered novel over the disclosure of D1.

2.4 D2 describes (page 2, lines 24-29, and Example 1) polyurethane foams produced by reacting a polyisocyanate component and a polyol component. The polyol component is a mixture of polyol A and a glycerine-initiated EO/PO polyether polyol that bears a PO block at the chain end.

2.5 For this reason, the subject matter of Claims 11-14 is not novel over the disclosure of D2.

2.6 The subject matter of Claim 9 differs from the disclosure of D1 in that a block of propylene oxide units is first bonded to the start substance.

3.1 The examples do not show an unexpected technical effect from the distinguishing feature and therefore the objective technical problem solved by this feature can only be considered to be that of providing another method for producing polyether alcohols in the presence of a multimetal cyanide catalyst.

3.2 If, proceeding from D1, a person skilled in the art wanted only to provide an alternative method, he would have considered it obvious to use, for example at the beginning, only propylene oxide instead of a

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/08218

mixture of propylene oxide and ethylene oxide.

3.3 For this reason, the subject matter of Claim 9 does not meet the requirements of PCT Article 33(3).

3.4 The additional feature of Claim 10 is considered to be a customary measure and therefore the subject matter of this claim does not meet the requirements of PCT Article 33(3).

4. All the claims (1-14) can be acknowledged to be industrially applicable.

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: **BOX VI****Certain cited documents**

Document US-A-5 958 994 describes (in the claims and examples) polyurethane foams produced by reacting diisocyanates or polyisocyanates and polyether polyols produced by reacting ethylene oxide and propylene oxide in the presence of a multimetal cyanide catalyst and possessing a propylene oxide block at the chain end. For this reason, that document is relevant to all the claims (1-14).

TENT COOPERATION TREATY

Patente, Marken u. Lizenzen

29. APR. 2002

PCT

**NOTIFICATION OF TRANSMITTAL
OF COPIES OF TRANSLATION
OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT**

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year)

12 April 2002 (12.04.02)

Applicant's or agent's file reference

0050/050643

International application No.

PCT/EP00/08218 ✓

International filing date (day/month/year)

23 August 2000 (23.08.00) ✓

IMPORTANT NOTIFICATION

Applicant

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

1. Transmittal of the translation to the applicant.

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

CA,CN,JP,KP,KR,US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

AP,EA,EP,AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CH,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW,OA

3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colmbettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

El Mostafa MOUSSAID

Telephone No. (41-22) 338.83.38

KES

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/050643	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/08218	International filing date (day/month/year) 23 August 2000 (23.08.00)	Priority date (day/month/year) 31 August 1999 (31.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08G 65/10		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
- These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 24 January 2001 (24.01.01)	Date of completion of this report 10 December 2001 (10.12.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/08218

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-16 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims:
pages _____ 1-14 _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP00/08218

VI. Certain documents cited

1. Certain published documents (Rule 70.10)

<u>Application No. Patent No.</u>	<u>Publication date (day/month/year)</u>	<u>Filing date (day/month/year)</u>	<u>Priority date (valid claim) (day/month/year)</u>
US-A-5958994	28 September 1999 (28.09.1999)	25 February 1997 (25.02.1997)	

See annexe

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

<u>Kind of non-written disclosure</u>	<u>Date of non-written disclosure (day/month/year)</u>	<u>Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)</u>

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	9, 10	YES
	Claims	1-8, 11-14	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	9, 10	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. This report makes reference to the following documents:

D1: DD-A-203 734

D2: EP-A-0 692 507.

- 2.1 D1 discloses (Example 4) a method for producing polyether alcohols by reacting 730 g ethylene oxide and 570 g propylene oxide in the presence of zinc hexacyanocobaltate-III-diethylene glycol dimethyl ether as catalyst and ethylene glycol as starter. After 4 hours, 300 g propylene oxide are added again, so that a propylene oxide block is attached to the chain end. Example 1 of D1 describes the production of polypropylene glycol using zinc hexacyanoferrate-III-diethylene glycol dimethyl ether as catalyst and dipropylene glycol as starter.
- 2.2 It is pointed out that Claims 1-11 lay claim to methods for producing polyether alcohols in general and to the polyether alcohols themselves, and for this reason the subject matter of Claims 1-5 and 11 is deprived of novelty by the disclosure of D1.

- 2.3 Since the polyether alcohols in D1 are produced with the same catalyst and by the same method as defined in Claim 1, it is assumed that the secondary hydroxyl group content also corresponds to that defined in Claims 6-8.

For this reason, the subject matter of Claims 6-8 is not considered novel over the disclosure of D1.

- 2.4 D2 describes (page 2, lines 24-29, and Example 1) polyurethane foams produced by reacting a polyisocyanate component and a polyol component. The polyol component is a mixture of polyol A and a glycerine-initiated EO/PO polyether polyol that bears a PO block at the chain end.

- 2.5 For this reason, the subject matter of Claims 11-14 is not novel over the disclosure of D2.

- 2.6 The subject matter of Claim 9 differs from the disclosure of D1 in that a block of propylene oxide units is first bonded to the start substance.

- 3.1 The examples do not show an unexpected technical effect from the distinguishing feature and therefore the objective technical problem solved by this feature can only be considered to be that of providing another method for producing polyether alcohols in the presence of a multimetal cyanide catalyst.

- 3.2 If, proceeding from D1, a person skilled in the art wanted only to provide an alternative method, he would have considered it obvious to use, for example at the beginning, only propylene oxide instead of a

mixture of propylene oxide and ethylene oxide.

3.3 For this reason, the subject matter of Claim 9 does not meet the requirements of PCT Article 33(3).

3.4 The additional feature of Claim 10 is considered to be a customary measure and therefore the subject matter of this claim does not meet the requirements of PCT Article 33(3).

4. All the claims (1-14) can be acknowledged to be industrially applicable.

Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: **BOX VI****Certain cited documents**

Document US-A-5 958 994 describes (in the claims and examples) polyurethane foams produced by reacting diisocyanates or polyisocyanates and polyether polyols produced by reacting ethylene oxide and propylene oxide in the presence of a multimetal cyanide catalyst and possessing a propylene oxide block at the chain end. For this reason, that document is relevant to all the claims (1-14).

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESSENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050643	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/08218	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 23/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 31/08/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

P 00/08218

A* KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C08G65/10 C08G65/30 C08G18/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DD 203 734 B (ADW DER DDR) 2. November 1983 (1983-11-02) Beispiel 4	1-5, 9, 11-14
X	EP 0 692 507 A (BASF CORP) 17. Januar 1996 (1996-01-17) Seite 5, Zeile 24 - Zeile 25; Ansprüche 1, 11, 13	11-14
X	GB 1 054 788 A (SHELL) 11. Januar 1967 (1967-01-11) Ansprüche	11-14
X	US 4 487 854 A (R. HARTMAN) 11. Dezember 1984 (1984-12-11) Ansprüche	11-14
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boeker, R

C₁(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 144 386 A (S. CONSOLI ET AL.) 13. März 1979 (1979-03-13) Ansprüche; Beispiele ---	11-14
X	US 5 763 682 A (T. MOORE) 9. Juni 1998 (1998-06-09) Ansprüche ---	11-14
X, P	US 5 958 994 A (J. LEAR ET AL.) 28. September 1999 (1999-09-28) Ansprüche -----	1-14



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu dieser Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/JP 00/08218



Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DD 203734	B	02-11-1983	KEINE		
EP 0692507	A	17-01-1996	CA	2170535 A	25-01-1996
			WO	9601867 A	25-01-1996
			US	5607982 A	04-03-1997
GB 1054788	A		KEINE		
US 4487854	A	11-12-1984	AU	3716184 A	04-07-1985
			CA	1224497 A	21-07-1987
			EP	0149795 A	31-07-1985
			JP	60156725 A	16-08-1985
US 4144386	A	13-03-1979	IT	1058454 B	10-04-1982
			AT	369397 B	27-12-1982
			AT	175177 A	15-05-1982
			BE	852506 A	16-09-1977
			CA	1095648 A	10-02-1981
			DE	2711735 A	22-09-1977
			DK	109577 A	18-09-1977
			ES	456903 A	16-01-1978
			FI	770802 A, B,	18-09-1977
			FR	2357588 A	03-02-1978
			GB	1567398 A	14-05-1980
			HU	175269 B	28-06-1980
			JP	1419951 C	14-01-1988
			JP	52111997 A	20-09-1977
			JP	62021807 B	14-05-1987
			NL	7702732 A, B,	20-09-1977
			NO	770909 A, B,	20-09-1977
			PT	66308 A, B	01-04-1977
			SE	437525 B	04-03-1985
			SE	7702877 A	18-09-1977
			YU	69977 A	31-05-1982
US 5763682	A	09-06-1998	AU	1028397 A	17-07-1997
			WO	9723545 A	03-07-1997
US 5958994	A	28-09-1999	US	6083420 A	04-07-2000

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050643	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08218	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 23/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 31/08/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G65/10		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p>		
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priorität</p> <p>III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p>VI <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>		
Datum der Einreichung des Antrags 24/01/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 10.12.2001	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Kaul-Buchberger, E Tel. Nr. +49 89 2399 8296 	

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17):*
Beschreibung, Seiten:

1-16 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-14 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
 - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
 - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
 - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08218

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	9,10
	Nein: Ansprüche	1-8,11-14
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	9,10
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

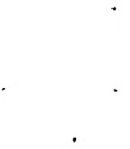
VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt



11

12

Zu Punkt V

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der
erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit;**

Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1 = DD-A-203734

D2 = EP-A-0692507

- 2.1. Dokument D1 offenbart (Beispiel 4) ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Reaktion von 730 g Ethylenoxid und 570 g Propylenoxid in Gegenwart von Zinkhexacyanocobaltat-III-diethylenglykoldimethylether als Katalysator und Ethylenglykol als Starter. Nach 4 Stunden wird nochmals 300 g Propylenoxid zugegeben, sodaß am Kettenende ein Block aus Propylenoxid angelagert wird. Beispiel 1 von D1 beschreibt die Herstellung von Polypropylenglykol mittels Zinkhexacyanoferrat-III-diethylenglykoldimethylether als Katalysator und Dipropylenglykol als Starter.
- 2.2. Es wird darauf hingewiesen, daß in den Ansprüchen 1-11 ganz allgemein Verfahren zu Herstellung von Polyetheralkoholen und die Polyetheralkohole selbst beansprucht werden, deshalb ist der Gegenstand der Ansprüche 1-5 und 11 neuheitsschädlich von der Offenbarung von D1 getroffen.
- 2.3. Da die Polyetheralkohole in D1 mit dem gleichen Katalysator und nach dem gleichen Verfahren wie in Anspruch 1 definiert hergestellt wurden, wird davon ausgegangen, daß der Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen auch den in den Ansprüchen 6-8 definierten entspricht. Deshalb wird der Gegenstand der Ansprüche 6-8 als nicht neu gegenüber der Offenbarung von D1 angesehen.
- 2.4. Dokument D2 beschreibt (Seite 2, Zeilen 24-29 und Beispiel 1)

Polyurethanschäume hergestellt durch Reaktion von einer Polyisocyanat-Komponente und einer Polyol-Komponente. Die Polyol-Komponente ist eine Mischung aus Polyol A und einem glycerin-initiiertem EO/PO Polyetherpolyol, das am Kettenende einen PO-Block trägt.

- 2.5. Deshalb ist der Gegenstand der Ansprüche 11-14 nicht neu gegenüber der Offenbarung von D2.
- 2.6. Der Gegenstand des Anspruchs 9 unterscheidet sich von der Offenbarung von D1 dadurch, daß an die Startsubstanz zuerst ein Block aus Propylenoxideinheiten gebunden wird.
- 3.1. Die Beispiele zeigen nicht, daß mit dem unterscheidenden Merkmal ein unerwarteter technischer Effekt verbunden ist und deshalb kann die objektive technische Aufgabe, die mit diesem Merkmal gelöst wurde nur in der Bereitstellung eines weiteren Verfahrens zur Herstellung von Polyetheralkoholen in Gegenwart eines Multimetallcyanidkatalysators gesehen werden.
- 3.2. Wenn der Fachmann ausgehend von D1 nur ein alternatives Verfahren bereitstellen wollte, so wird es als naheliegend angesehen, z.B. am Beginn nur Propylenoxid anstelle einer Mischung aus Propylenoxid und Ethylenoxid einzusetzen.
- 3.3. Deshalb entspricht der Gegenstand des Anspruchs 9 nicht den Erfordernissen von Artikel 33(3) PCT.
- 3.4. Das zusätzliche Merkmal des Anspruchs 10 wird als üblich angesehen und deshalb entspricht der Gegenstand dieser Ansprüche nicht den Erfordernissen von Artikel 33(3) PCT.
4. Für alle Ansprüche (1-14) kann industrielle Anwendbarkeit anerkannt werden.

Zu Punkt VI

Bestimmte angeführte Unterlagen

Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

Anmelde Nr. Patent Nr.	Veröffentlichungsdatum (Tag/Monat/Jahr)	Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (zu Recht beansprucht) (Tag/Monat/Jahr)
US-A-5958994	28.09.1999	25.021997	---

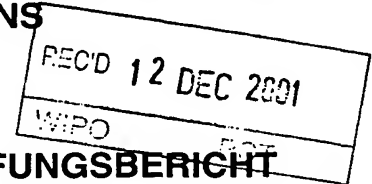
Dokument US-A-5958994 beschreibt (Ansprüche und Beispiele)
Polyurethanschäume hergestellt durch Reaktion von Di- oder
Polyisocyanaten und Polyetherpolyolen , die durch Umsetzung von
Ethylenoxid und Propylenoxid in Gegenwart eines
Multimetallcyanidkatalysators hergestellt wurden und die am
Kettenende einen Propylenoxidblock besitzen.
Deshalb ist dieses Dokument relevant für alle Ansprüche 1-14.

VERTR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)





T 16

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050643	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08218	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 23/08/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 31/08/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08G65/10		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
 - ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
 - I ☒ Grundlage des Berichts
 - II ☐ Priorität
 - III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - VI ☒ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 24/01/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 10.12.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Kaul-Buchberger, E Tel. Nr. +49 89 2399 8296 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-16 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-14 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/08218

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	9,10
	Nein: Ansprüche	1-8,11-14
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	9,10
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-14
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

und / oder

2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der
erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit;**

Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1 = DD-A-203734

D2 = EP-A-0692507

- 2.1. Dokument D1 offenbart (Beispiel 4) ein Verfahren zur Herstellung von Polyetheralkoholen durch Reaktion von 730 g Ethylenoxid und 570 g Propylenoxid in Gegenwart von Zinkhexacyanocobaltat-III-diethylenglykoldimethylether als Katalysator und Ethylenglykol als Starter. Nach 4 Stunden wird nochmals 300 g Propylenoxid zugegeben, sodaß am Kettenende ein Block aus Propylenoxid angelagert wird. Beispiel 1 von D1 beschreibt die Herstellung von Polypropylenglykol mittels Zinkhexacyanoferrat-III-diethylenglykoldimethylether als Katalysator und Dipropylenglykol als Starter.
- 2.2. Es wird darauf hingewiesen, daß in den Ansprüchen 1-11 ganz allgemein Verfahren zu Herstellung von Polyetheralkoholen und die Polyetheralkohole selbst beansprucht werden, deshalb ist der Gegenstand der Ansprüche 1-5 und 11 neuheitsschädlich von der Offenbarung von D1 getroffen.
- 2.3. Da die Polyetheralkohole in D1 mit dem gleichen Katalysator und nach dem gleichen Verfahren wie in Anspruch 1 definiert hergestellt wurden, wird davon ausgegangen, daß der Gehalt an sekundären Hydroxylgruppen auch den in den Ansprüchen 6-8 definierten entspricht.
Deshalb wird der Gegenstand der Ansprüche 6-8 als nicht neu gegenüber der Offenbarung von D1 angesehen.
- 2.4. Dokument D2 beschreibt (Seite 2, Zeilen 24-29 und Beispiel 1)

Polyurethanschäume hergestellt durch Reaktion von einer Polyisocyanat-Komponente und einer Polyol-Komponente. Die Polyol-Komponente ist eine Mischung aus Polyol A und einem glycerin-initiiertem EO/PO Polyetherpolyol, das am Kettenende einen PO-Block trägt.

- 2.5. Deshalb ist der Gegenstand der Ansprüche 11-14 nicht neu gegenüber der Offenbarung von D2.
- 2.6. Der Gegenstand des Anspruchs 9 unterscheidet sich von der Offenbarung von D1 dadurch, daß an die Startsubstanz zuerst ein Block aus Propylenoxideinheiten gebunden wird.
- 3.1. Die Beispiele zeigen nicht, daß mit dem unterscheidenden Merkmal ein unerwarteter technischer Effekt verbunden ist und deshalb kann die objektive technische Aufgabe, die mit diesem Merkmal gelöst wurde nur in der Bereitstellung eines weiteren Verfahrens zur Herstellung von Polyetheralkoholen in Gegenwart eines Multimetallcyanidkatalysators gesehen werden.
- 3.2. Wenn der Fachmann ausgehend von D1 nur ein alternatives Verfahren bereitstellen wollte, so wird es als naheliegend angesehen, z.B. am Beginn nur Propylenoxid anstelle einer Mischung aus Propylenoxid und Ethylenoxid einzusetzen.
- 3.3. Deshalb entspricht der Gegenstand des Anspruchs 9 nicht den Erfordernissen von Artikel 33(3) PCT.
- 3.4. Das zusätzliche Merkmal des Anspruchs 10 wird als üblich angesehen und deshalb entspricht der Gegenstand dieser Ansprüche nicht den Erfordernissen von Artikel 33(3) PCT.
4. Für alle Ansprüche (1-14) kann industrielle Anwendbarkeit anerkannt werden.



Zu Punkt VI

Bestimmte angeführte Unterlagen

Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

Anmelde Nr. Patent Nr.	Veröffentlichungsdatum (Tag/Monat/Jahr)	Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (zu Recht beansprucht) (Tag/Monat/Jahr)
US-A-5958994	28.09.1999	25.021997	---

Dokument US-A-5958994 beschreibt (Ansprüche und Beispiele)
Polyurethanschäume hergestellt durch Reaktion von Di- oder
Polyisocyanaten und Polyetherpolyolen , die durch Umsetzung von
Ethylenoxid und Propylenoxid in Gegenwart eines
Multimetallcyanidkatalysators hergestellt wurden und die am
Kettenende einen Propylenoxidblock besitzen.
Deshalb ist dieses Dokument relevant für alle Ansprüche 1-14.

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050643	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 00/ 08218	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 23/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 31/08/1999
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.

b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das

☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.

☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.

☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.

☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.

☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.

☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen

☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.

☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

